

醫 用 化 學

上海、北京、广州中医学院
成都、南京、

医用化学教研組合編

1964. 11.

目 录

第一章 緒 論

- 第一节 医用化学的内容与目的..... 1
- 第二节 医用化学与现代医学和祖国医学的关系..... 1
- 第三节 生物化学的发展簡史..... 2

第二章 溶 液

- 第一节 溶液的概念..... 4
- 第二节 溶液浓度的表示方法..... 4
- 第三节 当量定律..... 7
- 第四节 溶液的渗透压..... 9
- 第五节 电解质溶液..... 10
- 第六节 溶液的 pH 值..... 15
- 第七节 缓冲溶液..... 17

第三章 氧化还原的概念

- 第一节 氧化与还原..... 21
- 第二节 氧化剂和还原剂..... 22

第四章 有机化合物概論

- 第一节 有机化合物的定义..... 24
- 第二节 化学键..... 24
- 第三节 有机化合物的特点..... 26
- 第四节 布特列洛夫的化学結構理論..... 28
- 第五节 有机化合物的立体概念..... 28
- 第六节 有机化合物的分类..... 29
- 第七节 有机化合物的命名法..... 30

第五章 功能基反应

- 第一节 烯基的反应..... 43
- 第二节 羟基的反应..... 44
- 第三节 羰基的反应..... 46
- 第四节 醛基的反应..... 47
- 第五节 羧基的反应..... 48

第六节	酯基的反应	49
第七节	氨基的反应	49
第八节	酰胺基的反应	51
第九节	具有复合功能基化合物的反应	51
第六章	糖的化学	
第一节	单糖的结构和性质	56
第二节	二糖	63
第三节	多糖	66
第七章	脂类的化学	
第一节	概论	70
第二节	油脂	70
第三节	类脂	71
第八章	氨基酸与蛋白质	
第一节	氨基酸	74
第二节	蛋白质	78
第九章	酶	
第一节	酶的概念	89
第二节	酶的化学本质、组成及其特异性	89
第三节	酶作用的中間产物学說	91
第四节	影响酶作用的因素	91
第五节	酶元的激活	93
第六节	酶的命名和分类	94
第七节	酶的測定原則和酶活性单位	95
第十章	維生素	
第一节	总論	96
第二节	脂溶性維生素	97
第三节	水溶性維生素	99
第十一章	糖的代謝	
第一节	概论	106
第二节	糖的消化和吸收	107
第三节	血糖	108

第 四 节	糖元的生成和分解·····	110
第 五 节	糖的无氧分解(糖酵解)·····	112
第 六 节	糖的有氧分解·····	115
第 七 节	糖代謝的障碍·····	119
第 十 二 章	脂类的代謝	
第 一 节	脂类的生理功用·····	121
第 二 节	脂类的消化和吸收·····	121
第 三 节	脂类的分佈与运轉·····	123
第 四 节	脂肪的中間代謝·····	124
第 五 节	磷脂和胆固醇的代謝·····	128
第 十 三 章	蛋白質代謝	
第 一 节	蛋白質在营养上的重要性·····	130
第 二 节	蛋白質的消化、吸收和腐敗·····	131
第 三 节	血液的氨基酸含量及体内氨基酸的动态平衡·····	132
第 四 节	氨基酸的一般分解代謝·····	133
第 五 节	个别氨基酸的特殊代謝·····	140
第 六 节	核蛋白代謝·····	144
第 十 四 章	生物氧化	
第 一 节	生物氧化概念·····	149
第 二 节	水的生成·····	150
第 三 节	二氧化碳的生成·····	153
第 四 节	能量的釋放·····	155
第 五 节	肌肉收縮的能量轉变·····	156
第 十 五 章	无机盐及水代謝	
第 一 节	无机盐的生理功用·····	158
第 二 节	鈣、磷及鎂的代謝·····	159
第 三 节	鉀、鈉及氯的代謝·····	160
第 四 节	鉄的代謝·····	161
第 五 节	水的代謝·····	162
第 十 六 章	物質代謝相互关系及其調节	
第 一 节	糖、脂肪和蛋白質代謝之間的主要关系·····	165
第 二 节	物質代謝的調节·····	166

第十七章 血液及尿化学

第一节	血液的功用、成分和組成	173
第二节	血漿蛋白質	175
第三节	血紅蛋白	177
第四节	呼吸化学	180
第五节	酸鹼平衡	183
第六节	尿	186

第十八章 肝脏的生物化学

第一节	肝脏的化学成分	190
第二节	肝脏在物質代謝中的作用	190
第三节	肝脏的排泄与解毒功能	192
第四节	肝功能檢查	193

附录一 化学的基本知識

第一节	原子和分子	195
第二节	化学方程式	200
第三节	无机物的分类	201
第四节	电离学說	203
第五节	盐类的水解	206

附录二 国际原子量表

第一章 緒 論

第一節 医用化学的内容与目的

化学是研究物质的性质、变化、及其应用的科学。应用化学和生理学等方法，研究生物体的物质组成、化学反应、能量转变，及其与生理机能相互关系的科学就是生物化学，也就是生命的化学。化学和生物化学的知识可以广泛地应用于工业、农业及医学等各个方面。医用化学是为适用于中医学院的需要而编写，它是由用于医学的化学和生物化学合并而成的一门课程。

医用化学包括基础化学和生物化学两个部分，内容以生物化学为主。基础化学主要包括某些与生物化学有关的无机化学和有机化学的基本知识，其中以有机化学为主；生物化学以物质代谢为中心，较系统地介绍本门科学的基本理论知识。生物化学的研究对象是生物体。生物在生命活动过程中不断从环境摄取养料，这些养料进入机体后与体内原有组织分解来的物质共同参加体内的化学反应。反应的结果是反应产物的一部分被同化成为体内的组织成分，另一部分成为废物排出体外。因此，在生命过程中，机体与环境不断进行物质交换，物质交换过程所包括的一切化学反应，总称为新陈代谢或物质代谢。物质代谢也包括能量的转变，即食物所含的能量经过代谢过程转变为生物体内的能量。因为有物质代谢和能量转变，生物才能生长、发育及繁殖。此外，还可以维持其他生理机能，例如，肌肉收缩及血液循环等。可见在体内进行的化学反应必有其生理意义。

医用化学是以正常人体为对象，学习医用化学的目的是要了解人体的物质组成、物质代谢变化的规律，以及代谢变化与生理机能的关系。并和其他西医基础课一道，为同学提供现代医学的一般知识，以便于将来在医疗预防的实际工作中，中西医之间可以互通语言，互相合作，共同为保障人民的健康而奋斗。

第二節 医用化学与现代医学和祖国医学的关系

医用化学是重要的基础医学之一，无论在医学理论研究或临床应用上都很重要。医用化学中的生物化学最初是由化学和生理学发展起来的，因此与生理学的关系极为密切，其目的之一就是通过对机体的化学变化来认识生理机能，或为生理机能奠定化学基础。

新兴的生物物理学是在近代生物化学基础上发展起来的一门学科，其研究内容与生物化学难以分割，特别在能量转变和代谢的控制方面。近代组织化学应用生物化学的原理，创立了组织化学的方法，在研究细胞的结构和功能关系方面已有新的成就。在微生物和免疫学方面，微生物的代谢、免疫作用的化学机制、病毒的本质与作用等也都与生物化学密切相关。近代药理学也着重应用生物化学的方法，研究药物对酶活性和代谢过程的影响。病理生理学是根据生理机能失调和代谢过程紊乱来研究发病机制。生物化学的进一步发展也需要上述基础医学的协助。例如，生物化学常借组织学和细胞学的分离和鉴定技术，研究细胞内酶系的

分佈及代謝过程进行的部位等；也常以微生物为对象研究核蛋白的結構及物質代謝的机制等。由此可見，医用化学与其他基础医学的关系极为密切。

医用化学与临床医学的关系更为密切，因为疾病常伴有不正常的化学反应，必須熟悉正常人体物質代謝的規律，才能了解異常代謝发生的原因。从血、尿及其他体液的生化分析可以知道体内化学反应是否正常，因而有效地帮助疾病的診斷与治疗。

医用化学的内容与祖国医学的某些理論也有密切关系。例如，祖国医学中营卫气血学說所闡述的人体的营养作用、卫外机能及气血运行等理論，似与生物化学中营养学、激素功用、物質代謝及能量轉变等有关；祖国医学中阴阳学說似与物質代謝过程的动态平衡及其調节机制互有联系。我們确信只要坚决貫徹中医政策的精神，应用医用化学等現代科学的理論和技术研究祖国医学，一定能使祖国医学发揚光大，創立新医学派，提高世界医学的水平。

第三節 生物化学的发展簡史

生物化学发展的历史比較短，从十九世紀末叶开始才逐漸发展成为一門独立的科学。但是由于生活的实际需要，人类早在生产及医疗等实践中积累了很多有关生物化学的經驗。例如，我們的祖先远在公元前廿二世紀就会酿酒。公元前十二世紀已能造醬制飴(麦芽糖)。这些都是近代酶学的开端。在营养学方面，公元前約二世紀，內經素問就記載有完全膳食必須具备的条件是“五穀为养；五畜为益；五果为助；五菜为充”。其立論正确，誠令后人欽佩。其后飲食疗法的专論也很多，如唐代的食疗本草及食医心鑑，宋朝的圣济总录及元朝的飲食正要等在食物治疗方面有丰富的經驗，甚有研究价值。在医疗方面，更是内容丰富。例如，在公元前約四世紀，庄子載有癭病(即地方性甲状腺肿)，至公元后約四世紀，葛洪著肘后百一方，首先用海藻酒治疗癭病。現知海藻含碘，可以防治地方性甲状腺肿。关于缺乏維生素A的夜盲症，古代称为雀目，公元七世紀巢氏病源已有記載。孙思邈(公元581—682年)首先用豬肝治雀目，現知动物肝脏含有維生素A，証明治疗正确。对于缺乏維生素B₁的脚气病，孙思邈早知其为一类食米区的病，并将其症状分为“肿”、“不肿”及“脚气入心”三种。当时用以治疗脚气病的药如車前子、防风、杏仁等，經近代分析，知其均含有維生素B₁。从公元十世紀起，我国学者就用动物脏器治病。例如，用脛脛(鷄胃)治糖尿病；羊靨(包括甲状腺的头部肌肉)治甲状腺肿；紫河車(胎盘)作强壮剂；蟾酥(蟾蜍皮肤的分泌物)治疗創伤等。这些脏器治疗法可能就是近代內分泌学的前驅。

根据上述，可見我国古代人民对于生物化学的发展已有很大貢獻，可惜当时的封建制度限制了自然科学的发展。

正当我国封建統治时代，欧美的自然科学則因資本主义的兴起而获得发展。首先是俄国学者罗蒙諾索夫(И. В. Ломоносов, 1711—1765)发现了自然科学的总規律，即物質不灭定律。并进一步指出生命現象是按一定的自然規律存在，可与非生物界的現象同样地加以研究。以后法国化学家拉瓦錫(A. L. Lavoisier, 1743—1794)发现了生物体的呼吸作用，証明在呼吸过程中消耗氧，排出二氧化碳，即呼吸包括有氧化作用，闡明体内的氧化作用产生热能，动物以此維持体温。随后德国化学家魏乐(F. Wöhler, 1800—1882)用人工方法由无机物(氰酸鍍)合成尿素，推翻了有机物只能在生物体内合成的錯誤認識。人工合成尿素的成功，不仅是有机化学上的一个革命，从此生物化学也得到迅速发展。

近代生物化学发展的过程可分下列三个阶段：

一、叙述生物化学

自从魏乐氏人工合成尿素后，有机化学得到迅速发展，因此，利用化学分析方法研究生物体的物质组成及其性质，成为这个阶段的中心工作。由于这个时期的生物化学内容，是以叙述生物体的物质组成及其理化性质为主，故称叙述生物化学。

二、动态生物化学

叙述生物化学只知道生物体的组成及其性质，还不了解体内化学变化的奥妙。因此，第二阶段的工作是进一步研究生物体内物质代谢变化，以及酶、维生素和激素在物质代谢过程中的作用。近年应用同位素追踪法，又进一步阐明各种代谢过程的动态平衡及其相互联系。因为这一阶段的生物化学是以代谢变化的动态平衡为主，故称为动态生物化学。

三、机能生物化学

虽然动态生物化学的成就很大，为医学及其他科学解决了不少问题。但其研究多以离体的器官及精制的纯酶孤立地观察代谢变化，忽视了机体的整体性、环境对机体的影响，以及生化反应与生理机能的联系，这是动态生物化学的缺点。随着其他生物科学的进展，生物化学的研究进而结合生理机能，并强调机体的整体性及环境对机体的影响。这样不仅可以阐明代谢变化的生理意义，并为生理机能奠定物质基础。因为这一时期的生物化学是与生理机能相结合，故称为机能生物化学。这是生物化学发展的第三阶段，也是现代生物化学发展的方向。

以上叙述，动态和机能生物化学是生物化学发展的必经过程，实际上相互联系，不能划分。如果不了解生物体的物质组成，就无从研究物质代谢变化。缺乏物质代谢的知识，机能生物化学也不可能得到发展。三者缺一不可，必须由浅入深，从低级到高级，逐步研究生命过程中物质变化的客观规律，掌握这个规律，才能调节和控制物质代谢，延长人类寿命。

(万叔援编)

Handwritten notes and calculations at the bottom of the page, including:
2 | 145
200 | 1850
50
11850
1421
3210
23
87
82
50

第二章 溶 液

第一节 溶液的概念

一、分散系

把一种物质以微粒的形式分散在另一种物质中，所得的体系为分散系。其中分散成微粒的物质称为分散相，容纳分散相的物质称为分散介质。例如将少量的泥土或糖放进水中，它们就成为微粒分散在水中而形成分散系。其中泥土或糖是分散相，而水是分散介质。

由于分散相所分散的微粒的大小不同，形成的分散系可具有不同的特性。根据分散相粒子的大小，可以将分散系分成下列三类：

(一)悬浊液：倘分散相粒子较粗，其质点半径大于 $100\text{ m}\mu$ [註1]，这样使分散系呈现浑浊，放置较久后，分散相粒子即从体系中分离出来，这种不稳定的粗分散系称为悬浊液。上例泥土分散在水中所形成的分散系就属于这一类。

(二)真溶液：倘分散相分散到分子或离子那样细小，其质点半径小于 $1\text{ m}\mu$ ，则形成非常稳定的、均匀的分散系，称为真溶液或简称溶液。上面所提到的糖和水所成的分散系就是一种真溶液。

(三)胶体溶液：倘分散相粒子的大小介于上述两种体系之间，即质点半径在 $1-100\text{ m}\mu$ 之间，则形成的分散系称为胶体溶液，或胶态分散系。这种分散系有很多特性，例如有丁道尔现象，其质点扩散速度较慢，不能透过羊皮纸膜等。这类分散系是暂时稳定的，其分散相粒子有聚结变大而分离的倾向。

本章主要讨论真溶液。

二、溶液(真溶液)

从以上讨论可知，溶液是分散相以分子或离子状态分散在分散介质中的一种均匀体系。其中的分散相一般称为溶质，分散介质称为溶剂。因此溶液是由溶质和溶剂所组成。通常把溶液中液体状态的组成称为溶剂。例如，将盐溶于水时，盐是溶质而水是溶剂；氧气溶于水时，氧气是溶质而水是溶剂。如果溶液中两种成分都是液态，则一般以其中含量较多的作为溶剂，较少的作为溶质。例如，酒精和水互溶时，如酒精多则酒精为溶剂，水多则水为溶剂。

必须指出，物质的溶解过程不仅是单纯的分散、扩散的物理过程，同时也包括了化学过程。溶解的物质往往会与溶剂分子相结合，生成一种特殊的化合物，叫做溶剂化物。若溶剂是水时，这种化合物就叫做水化物。形成水化物的过程又称水化作用。

第二节 溶液浓度的表示方法

在一定量溶液中所含溶质的量叫做溶液的浓度，如果溶液中溶质含量比较多，即为浓溶液，较少即为稀溶液。浓溶液和稀溶液只有相对的意义，而没有明显的界限。由于在实际工

[註1] $1\text{ 毫微米}(\text{m}\mu) = 10^{-7}\text{ 厘米}(\text{cm})$

作中涉及溶液濃度的地方很多，因此对掌握溶液濃度的表示方法就显得非常重要，下面介紹三种常見的溶液濃度的表示方法。

一、百分濃度(%)

以100份溶液中所含溶質的份数来表示溶液濃度的方法，叫做百分濃度。由于溶液和溶質份数的計量单位不同，在实际工作中常用的百分濃度又可分为下列三种：

(一)重量百分濃度%(w/w)：溶液和溶質的份数都以克来計量，因此100克溶液中所含溶質的克数叫做重量百分濃度。

例題：190克水中溶入葡萄糖10克，所成溶液的重量百分濃度是多少？

解：葡萄糖溶液的重量百分濃度 = $\frac{10}{190+10} \times 100 = 5\%$

(二)体积百分濃度%(v/v)：溶液和溶質的份数都以毫升来計量，因此100毫升溶液中所含溶質的毫升数叫做体积百分濃度。例如95%(v/v)酒精溶液就是100毫升溶液中含酒精95毫升。

例題：取甘油多少毫升方能制成10%(v/v)的甘油溶液500毫升？

解：設配制10%(v/v)甘油溶液500毫升需用甘油x毫升，

$$100 : 10 = 500 : x$$

$$\therefore x = 50 \text{ 毫升}$$

即需量取甘油50毫升加水稀釋到500毫升。

(三)重量——体积百分濃度%(w/v)：溶液份数以毫升来計量，溶質份数則以克来計量，因此100毫升溶液中所含溶質的克数叫做重量体积百分濃度。

这种濃度表示方法广泛地应用于医学上，例如正常人的血浆总蛋白量为6.5—7.8克%，意即每100毫升血浆中含蛋白質6.5—7.8克；又如生理食盐水的濃度为0.9%(w/v)，意即每100毫升生理食盐水中含食盐0.9克。

对溶質含量很低的溶液，則常用100毫升溶液中所含溶質的毫克数来表示(mg%)。例如，正常人的血清含鈣量为9.2—11.4mg%，意即每100毫升血清中含鈣9.2—11.4毫克。

例題：欲配制1%(w/v)的蔗糖溶液200毫升需要用蔗糖多少克？

解：設配制1%(w/v)蔗糖溶液200毫升需要蔗糖x克，

$$100 : 1 = 200 : x$$

$$\therefore x = 2 \text{ 克}$$

即需称取蔗糖2克，加水使溶，最后用水稀釋到200毫升。

二、体积克分子濃度(M)

以1升溶液中所含溶質的克分子数来表示的濃度叫做体积克分子濃度。

保持物質分子量的固有数值，但以克为单位时，即为該物質的克分子量；重量等于克分子量的物質可以称为1个克分子的物質。物質重量(克)除以克分子量即为在这个重量內所含該物質的克分子数，如以公式表示，即为

$$\text{克分子数} = \frac{\text{物質重量(克)}}{\text{克分子量}} \dots\dots\dots \text{公式(1)}$$

例如，硫酸的分子量为 98，它的克分子量为 98 克，98 克硫酸即为 1 个克分子的硫酸；490 克硫酸中就含有 5 个克分子的硫酸。

例题：如欲制备 0.2M 硝酸钠溶液 300 毫升，需用硝酸钠 (NaNO_3 分子量=85) 多少克？

$$\text{解：} 85 \text{ 克} \times \frac{0.2}{1000} \times 300 = 5.1 \text{ 克}$$

将 5.1 克 NaNO_3 加水溶解，并稀释到 300 毫升即成 0.2M 溶液。

三、当量浓度 (N)

(一) 物质的当量：定比定律指出元素是以一定的重量比例互相化合而成化合物的。某元素与 1.008 重量单位的氢，或与 8 重量单位的氧化合或置换时所需该元素的重量单位叫做该元素的当量。例如 35.5 重量单位的氮恰能与 1.008 重量单位的氢化合成 HCl ；9 重量单位的铝恰能与 8 重量单位的氧化合成 Al_2O_3 ，因此氮的当量为 35.5，铝的当量为 9。

元素当量的概念也可以推广到化合物上。某化合物与 1 当量的氢 (即 1.008 重量单位的氢)，或与 1 当量的氧 (即 8 重量单位的氧)，或与 1 当量的任何其他物质完全作用时所需该化合物的重量单位叫做该化合物的当量。例如与 1.008 重量单位的氢完全作用，需 40 重量单位的 CuO ，故 CuO 的当量为 40；又如与 40 重量单位的 CuO 完全作用，需 49 重量单位的 H_2SO_4 ，故 H_2SO_4 的当量为 49。化合物的当量一般可以用公式计算出来：

$$\text{酸、碱、盐、氧化物的当量} = \frac{\text{分子量}}{\text{正(或负)原子(或原子团)的化合价的总数}} \dots \text{公式(2)}$$

例如， H_2SO_4 的当量 = $98/2 = 49$ ； Ca(OH)_2 的当量 = $74/2 = 37$ ； Na_2CO_3 的当量 = $106/2 = 53$ ； CuO 的当量 = $80/2 = 40$ 。

与元素的当量一样，同一个化合物在不同反应中可以有不同的当量数值。因此化合物的当量不象分子量那样有固定不变的数值。

(二) 物质的克当量数与毫克当量数：保持物质当量的固有数值，但以克为单位时，即为该物质的克当量；重量相等于克当量的物质可以称为 1 个克当量的物质 (亦即物质的克当量数 = 1)；物质重量 (克) 除以克当量即为在这个重量内所含该物质的克当量数，如以公式表示，即为

$$\text{克当量数} = \frac{\text{物质重量(克)}}{\text{克当量}} \dots \text{公式(3)}$$

在定量分析中，常用毫克当量作为计算单位，1 个毫克当量等于 $\frac{1}{1000}$ 个克当量。例如 H_2SO_4 的克当量为 49 克，那末 H_2SO_4 的毫克当量即为 0.049 克；也可以说 0.049 克 H_2SO_4 为 1 个毫克当量的 H_2SO_4 ，49 克 H_2SO_4 为 1 个克当量的 H_2SO_4 或 1000 个毫克当量的 H_2SO_4 。如果以 W (克) 表示物质的重量， gme (克) 表示物质的毫克当量，那末在 W (克) 物质中所含有该物质的毫克当量数可用下面的公式来计算：

$$\text{毫克当量数} = \frac{W(\text{克})}{\text{gme}(\text{克})} \dots \text{公式(4)}$$

例题：2.65 克 Na_2CO_3 相当于几个克当量？几个毫克当量？

解: Na_2CO_3 的克当量 = $\frac{106}{2} = 53$ 克

Na_2CO_3 的毫克当量 = $\frac{106}{2} \times \frac{1}{1000} = \frac{106}{2000} = 0.053$ 克

克当量数 = $\frac{2.65}{53} = 0.05$

毫克当量数 = $\frac{2.65}{0.053} = 50$

$\therefore 2.65$ 克 Na_2CO_3 相当于 0.05 个克当量的 Na_2CO_3 或 50 个毫克当量的 Na_2CO_3 。

(三) 当量浓度 (N): 以 1 升溶液中所含溶质的克当量数或 1 毫升溶液中所含溶质的毫克当量数来表示的浓度叫做当量浓度。可以用公式表示如下:

$$\text{溶液的当量浓度 (N)} = \frac{\text{溶质的克当量数}}{\text{溶液升数}} = \frac{\text{溶质的毫克当量数}}{\text{溶液的毫升数}} \dots\dots \text{公式(5)}$$

例如, 1 升 KCl 溶液中含有 0.5 克当量 KCl, 或者 1 毫升 KCl 溶液中含有 0.5 毫克当量的 KCl, 则该溶液的当量浓度为 0.5 N。

例题: 250 毫升 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 7.125 克, 问该溶液的当量浓度是多少? [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分子量 = 342]。

解: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 gme = $\frac{342}{6000} = 0.057$ 克

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的毫克当量数 = $\frac{W}{\text{gme}} = \frac{7.125}{0.057} = 125$

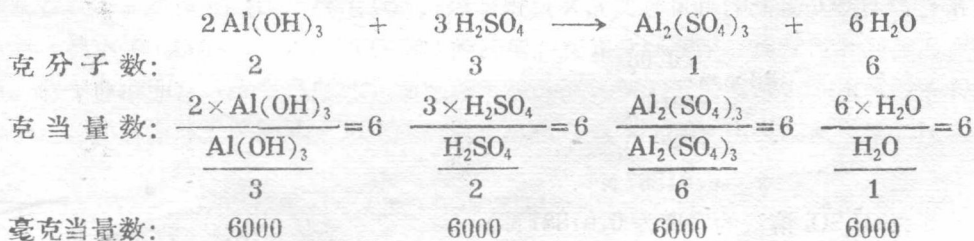
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的当量浓度 = $\frac{\text{溶质的毫克当量数}}{\text{溶液的毫升数}} = \frac{125}{250} = 0.5 \text{ N}$

$\therefore \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的当量浓度为 0.5 N。

第三节 当量定律

当量的概念在化学中非常重要。当化合物 A 与 B 完全作用生成 C 和 D 时, 则反应物和反应产物的克当量数或毫克当量数必然相等, 这就是当量定律。它是容量分析 (定量分析的方法之一) 中最基本和最重要的理论基础。

例如, 在下列反应中可以看到反应物和反应产物的克分子数是不相同的, 但若把它们换算成克当量数或毫克当量数以后, 就可清楚地看到每一种反应物和反应产物的克当量数或毫克当量数都是相同的。



根据当量定律，当两种反应物A和B完全作用时，它们的毫克当量数必然相等。

$$\text{反应物A的毫克当量数} = \text{反应物B的毫克当量数} \dots\dots\dots \text{公式(6)}$$

如果它们是在溶液中反应，而且它们的浓度都以当量浓度来表示，那末根据当量浓度的定义：

$$\text{溶液的当量浓度}(N) = \frac{\text{溶质的毫克当量数}}{\text{溶液的毫升数}(V)}$$

我们可以推算出一定体积的溶液中所含溶质的毫克当量数：

$$\text{溶质的毫克当量数} = NV$$

这样，根据当量定律，当两种反应物A和B完全作用时，毫克当量数应当相等：

$$N_A V_A = N_B V_B \dots\dots\dots \text{公式(7)}$$

式中 N_A 和 N_B 分别表示反应物A和B的当量浓度； V_A 和 V_B 分别表示完全作用时所需这两种反应物溶液的毫升数。公式(7)是当量定律的一种表示形式，为容量分析中最基本的公式之一。利用它可求得被分析样品的浓度。

例题：为了完全中和40毫升 H_2SO_4 溶液，需加入0.2N的NaOH溶液24毫升，求该 H_2SO_4 溶液的当量浓度？

解：设 H_2SO_4 溶液的当量浓度为 x ，则根据公式(7)：

$$\begin{aligned} 24 \times 0.2 &= 40x \\ x &= 0.12N \end{aligned}$$

∴ H_2SO_4 溶液的当量浓度为0.12N。

如果反应物A溶液的浓度用当量浓度来表示，而反应物B溶液的浓度不用当量浓度表示，但知道其中含有溶质 W_B 克，那末根据当量定律和在一定重量物质中所含有该物质的毫克当量数的计算方法(参见公式4)，可得

$$N_A V_A = \frac{W_B}{g_{meB}} \dots\dots\dots \text{公式(8)}$$

式中 g_{meB} 表示反应物B的毫克当量； W_B 表示反应物B的重量； N_A 表示反应物A的当量浓度； V_A 表示与B物质完全作用时，所需A物质的毫升数。公式(8)是当量定律的另一种表示形式，为容量分析中另一个最基本的公式，用来求得未知溶液的浓度和物质的含量。

例题：中和0.03克 Na_2CO_3 (分子量=106) 消耗了 H_2SO_4 溶液30毫升，求该 H_2SO_4 溶液的当量浓度？

解：设 H_2SO_4 溶液的当量浓度为 x ，根据公式(8)：

$$\begin{aligned} 30x &= \frac{0.03}{106} \\ &= \frac{2000}{2000} \\ x &= 0.01887N \end{aligned}$$

∴ H_2SO_4 溶液的浓度为0.01887N。

第四节 溶液的渗透压

假使把任何溶液和純溶剂用半透膜[註2]隔开,那末由于純溶剂的分子濃度大于溶液中溶剂的分子濃度,在单位時間內从純溶剂方面进入溶液的溶剂分子数必大于溶液方面逸出的溶剂分子数,因此溶液的液面緩緩上升。总的結果是純溶剂中的溶剂分子进入溶液。这种溶剂透过半透膜而单方向进入溶液的自动过程,叫做渗透。渗透現象一定要有半透膜才能表现出来。假如将两种濃度不同的溶液用半透膜隔开,則同样可以看到稀溶液中的溶剂分子会透过半透膜而扩散到濃溶液中去的渗透現象。

如果取长頸漏斗一只,漏斗口用半透膜扎紧,倒放入一燒杯中,然后从漏斗管注入糖溶液至管内液面与管外水面相齐(如图2-1中的b),靜置一段时间,就会发现水分子透过半透膜而进入糖溶液,管内液面不断上升;随着渗透作用的繼續进行,管内液面所产生的靜水压也不断增加,这靜水压会使水分子从純水进入半透膜内的速度降低,使糖溶液中的水分子逸出的速度增加,最后使两者速度相等,建立动态平衡,此时玻璃管内的液面高度就不再改变。

这种恰好能阻止溶液中渗透現象的繼續进行,而达到动态平衡时的靜水压所代表的压强或柱高(如图2-1中的水柱ba),叫做溶液的渗透压。

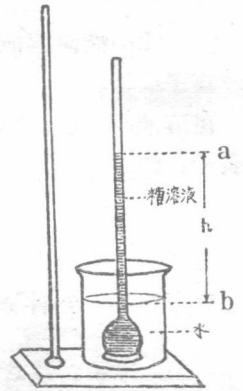


图 2-1
溶液的渗透压

溶液的渗透压只与一定量溶液中溶质的顆粒数目有关而与顆粒的性质无关(即这些顆粒可以是各种不同溶质的分子或离子)。

实验証明,对非电解质的稀溶液来說,当温度不变时,溶液的渗透压与溶液的体积克分子濃度成正比。这样,同温度、同濃度不同溶质配成的溶液必然具有相等的渗透压。当渗透压相等的两种不同溶液用半透膜隔开时,出入半透膜两边的溶剂分子数必相等,此时,溶液互成等透,所以叫做等渗溶液。

如果两种濃度不等的溶液用半透膜隔开时,則濃度較大、渗透压較高的溶液称为高渗溶液;濃度較小、渗透压較低的溶液称为低渗溶液。而渗透方向总是溶剂从低渗溶液进入高渗溶液中去。

电解质溶液由于电离作用,在一定量溶剂中的溶质顆粒数(一个分子或一个离子都作为一个溶质顆粒),必較同濃度的非电解质所含者为多,因此电解质溶液的渗透压必較同濃度的非电解质溶液为高。

渗透压在医学上具有重要的意义,例如,紅血球的膜就具有半透性,紅血球只能在它周圍血浆具有一定渗透压(7.64大气压)的条件下方能存在。血浆的渗透压主要决定于溶解在它里面的盐类离子(如 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等)的濃度。在正常情况下,血球内的液体与血浆互成等渗。倘于血液中注入大量蒸餾水,血浆濃度被冲淡,变成低渗溶液,則水就会不断进入紅血球中,致使紅血球发生肿胀,以至破裂,血紅蛋白进入血浆,出現溶血現象。反之,倘

[註2] 这里所指的半透膜是一种只允許溶剂分子能自由透过而溶质分子不能透过的薄膜,如动植物的某些細胞膜和火棉胶膜等。

于血液中添加盐类，大大地增加了血浆内的离子浓度，使成高渗溶液，那末水就会不断从红血球内逸出，致使红血球发生收缩，出现胞浆分离现象。为了避免溶血和胞浆分离现象，供大量静脉注射用的溶液必须配成和血浆等渗的溶液。0.9% NaCl 水溶液与血浆等渗，所以叫做生理食盐水，常用于临床注射。

第五节 电解质溶液

一、电解质的电离度 (α)

溶于水中能使溶液导电的物质称为电解质。电解质所以会导电是因为它在溶液中可以电离成离子。

在溶液中，已电离的溶质分子数与溶质分子总数之比叫做该电解质的电离度，一般用 α 来表示，即

$$\alpha = \frac{\text{已电离溶质分子数}}{\text{溶质分子总数}} \dots\dots\dots \text{公式(9)}$$

例如在某条件下，溶于水的1000个醋酸分子中，有13个电离成为离子，则其电离度为

$$\alpha = \frac{13}{1000} = 0.013 = 1.3\%$$

所以电离度是表示溶质分子中已经电离成为离子的百分率，可以用来衡量电解质的电离程度。电离度与溶液的温度及浓度有关。

根据电离度的大小，通常可将电解质分为强电解质和弱电解质。一般电离度为百分之几的叫弱电解质，百分之几十的为强电解质。

(一)强电解质：常见的有强酸(如 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 等)，强碱[如 KOH, NaOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ 等]及绝大多数的盐类。

(二)弱电解质：常见的有弱酸(如 HAc[註3]、H₂S、H₂CO₃、H₃BO₃、苯酚等)、弱碱(如 NH₄OH 及许多生物碱等)及少数盐类(如 PbAc₂、HgCl₂ 等)。

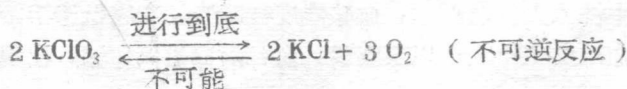
这两类电解质在水中电离的情况不相同，下面将分别讨论。

二、弱电解质在溶液中的电离情况

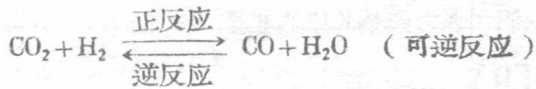
弱电解质的分子和离子在溶液中存在着平衡，它们的行动符合于化学平衡的规律，因此有必要在讨论弱电解质前，先扼要地介绍一下化学平衡的概念。

(一)化学平衡

1. 化学平衡的一般概念：化学反应有不可逆反应和可逆反应两大类。前者，反应物完全变成反应产物，而反应产物不可能再变成原有的反应物；后者，在同一条件下，反应既能向正方向进行，又能向反方向进行，例如：



[註3] 乙酸，俗称醋酸，分子式为 CH₃COOH，HAc 是乙酸分子的缩写，以 Ac⁻ 代表 CH₃COO⁻。



可逆反应中，向右方进行的反应叫做正反应，向左方进行的反应叫做逆反应。上述可逆反应开始时，只有 CO_2 与 H_2 分子碰撞的机会，而没有 CO 与 H_2O 分子碰撞的机会，故这时只可能有正反应而不可能有逆反应。以后，随着正反应的进行， CO_2 与 H_2 的浓度不断降低， CO 与 H_2O 的浓度不断增加，故正反应的速度 [註 4] 越来越慢，逆反应的速度越来越快，以致正反应逐渐从优势速度而降低到接近逆反应的速度。最后，正逆二个反应的速度变成相等。当正逆二个反应的速度完全相等时的状态叫做化学平衡。这时虽然反应物还没有完全变成产物，但所有四种物质 (CO_2 、 H_2 、 CO 、 H_2O) 的浓度却已停止变化了。

应当指出：化学平衡是动态平衡，达到平衡时，反应仍在不断进行，只是正逆二反应的速度相等而已，因此外表上看来似乎反应已经停止。

2. 化学平衡常数：浓度对化学反应速度的影响可定量地用质量作用定律来表示。质量作用定律：反应速度与各反应物浓度的乘积成正比。若以数学公式表示，即为：



公式中 [] 表示各反应物的浓度，其单位为克分子/升；V 表示化学反应的速度；k 为比例常数，在化学上叫做反应速度常数，k 的数值决定于反应物的本性和温度。

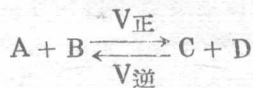
在 m 个 A 分子和 n 个 B 分子碰撞结合成 C 分子的情况下，反应方程式为：



则根据质量作用定律，

$$V = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \dots \dots \dots \text{公式 (11)}$$

根据质量作用定律，在下列可逆反应中：



$$\text{正反应速度 } V_{\text{正}} = k_{\text{正}}[\text{A}][\text{B}]$$

$$\text{逆反应速度 } V_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}[\text{C}][\text{D}]$$

当达到化学平衡时， $V_{\text{正}} = V_{\text{逆}}$

$$\therefore k_{\text{正}}[\text{A}][\text{B}] = k_{\text{逆}}[\text{C}][\text{D}]$$

改写成比例式，可得：

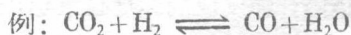
$$\frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = K \dots \dots \dots \text{公式 (12)}$$

[註 4] 化学反应速度一般以单位时间内反应物质浓度的变化来表示。其中浓度常以每升内所含物质的克分子数来表示，时间则根据反应的快慢以秒或分来表示。例如，某一瞬间某一反应物的浓度为 2 克分子/升，经过 1 分钟后，它的浓度变成 1.6 克分子/升，那么在 1 分钟内就有 0.4 克分子 [升的反应物发生变化。所以这一分钟内，反应的平均速度是 0.4 克分子/升·分。

由于 $k_{正}$ 和 $k_{逆}$ 都是常数，它們二者之商数 K 应当也是一个常数，叫做化学平衡常数。公式：

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

又叫做反应的化学平衡公式，其中 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ 分别代表在反应达到平衡状态时 A、B、C、D 四种物质的浓度（克分子/升）。



在达到平衡时，

$$\frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = K$$

同样，在 $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$ 反应达到平衡时，

$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K \dots\dots\dots \text{公式 (13)}$$



在达到平衡时，

$$\frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]} = K$$

某反应的平衡常数 K 越大，即表示该反应达到平衡时，正反应的反应产物浓度的乘积越大，亦就是表示正反应进行得越完全。

不同的可逆反应，具有不同的 K 值；对同一个反应来说， K 值只随温度而变，而不受反应物浓度的影响。

3. 化学平衡的移动（吕·查德里原理）：化学平衡只能在一定条件下才能保持，如果外界的条件发生了变化，则平衡就被破坏，正逆两反应速度就不再相等。原来的平衡系统中各浓度就改变，直达到新的平衡状态为止（此时平衡常数并不改变）。这种因平衡破坏而引起有关物质浓度变化的过程叫做平衡移动。

影响平衡的外界条件最主要的有三种：温度、浓度、压力。关于这些因素对于平衡移动的影响，吕·查德里总结出一条普遍规律，其内容是：任何已达成平衡的体系，如果它所处的条件（例如温度、浓度、压力）有所变更，则平衡向着削弱或解除这些变更的方向移动。

例如，平衡系统中增加任何一种物质浓度，则平衡移向降低该物质浓度的方向；若减少某一物质浓度，则平衡移向增加该物质浓度的方向。增高温度，平衡向吸热方向移动；降低温度则平衡向放热的方向移动。增加压力，平衡移向生成气体分子较少的一方；降低压力，则平衡移向生成气体分子较多的一方。这里必须指出，压力只对那些反应前后有体积变化的气体反应才有影响，对于其他反应则无影响。

根据吕·查德里原理，浓度、温度和压力对下列反应的平衡移动的影响可总结如下：

